

Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005 机

PCT/JP03/09374

22.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月26日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-218248  
[ST. 10/C]: [JP2002-218248]

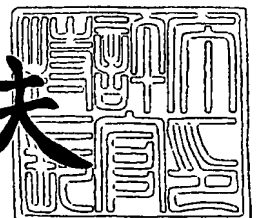
出 願 人  
Applicant(s): 松下電工株式会社  
日本板硝子株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3078376

出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 8 3 7 6

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

【氏名】 尾花 茂樹

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005832

【氏名又は名称】 松下電工株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100087767

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 恵清

【電話番号】 06-6345-7777

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085604

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 厚夫

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004844

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーティング材組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{TiO}_2$  と、Zr 元素含有化合物と、Si 元素含有化合物とを含有し、Si 元素含有化合物として加水分解性シリコン樹脂と  $\text{SiO}_2$  粒子とを含有し、1 重量部の  $\text{TiO}_2$  に対して、Zr 元素含有化合物の酸化物換算での含有量を 0.005～0.1 重量部、Si 元素含有化合物の酸化物換算での配合量を 0.5～6.0 重量部とし、酸化物換算での 1 重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して、 $\text{SiO}_2$  粒子の含有量を 0.1～3 重量部として成ることを特徴とするコーティング材組成物。

【請求項2】 1 重量部の  $\text{TiO}_2$  に対する Zr 元素含有化合物の酸化物換算での含有量を 0.005～0.02 重量部として成ることを特徴とする請求項1に記載のコーティング材組成物。

【請求項3】  $\text{SiO}_2$  粒子として平均粒子径 60 nm 以下のコロイダルシリカを含有して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載のコーティング材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い光触媒性、親水性及び耐久性を有するコーティング材組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シリコンレジンの主成分とし、光半導体を含有してなる塗料を基材表面に塗布し、硬化することにより、シリコンレジン中に光半導体を含むコーティング膜を形成することが知られており、各種基材に適用されている。

【0003】

光半導体は、励起波長（例えば 400 nm）の光（紫外線）の照射を受けると活性酸素が発生し、活性酸素は有機物を酸化して分解することができるため、光

半導体は基材の表面にコーティングした材料には、その表面に付着したカーボン系汚れ成分（例えば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果、アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果、大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果、防かび効果等が期待される。また光半導体を基材の表面にコーティングした材料に紫外線が照射されると、光半導体はその光触媒作用により空気中の水分又はこの材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、材料表面に付着あるいは材料表面中に含まれている水をはじく有機物等を分解除去し、この材料表面に対する水の接触角が低下して材料表面が水に濡れ（馴染み）やすくなるという親水性（水濡れ性）向上の効果もある。この親水性向上により、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくい防曇効果が期待され、屋外部材においては付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。また、光半導体を基材表面にコーティングした材料には、光半導体の光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が期待される。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような従来技術では、シリコーンレジンが主に4官能のものから構成されている場合、或いは光半導体を含むコーティング膜においては、コーティング膜表面を親水性として水に馴染みやすくしていることから、耐水性に乏しく長時間の温水試験等によりコーティング膜の軟化、剥離等が生じるおそれがあった。

#### 【0005】

またシリコーンレジンとして3官能のものを含む混合レジンを用いることも考えられるが、この場合には耐水性は向上するものの、厳しい試験条件、環境条件下では、長時間の温水試験等によりコーティング膜の軟化、剥離等が生じるおそれがあった。

#### 【0006】

また、特開2001-146573号公報では、テトラアルコキシシラン又は

その部分加水分解物と、シリカ等の無機フィラーと、特定の構造を有する2官能又は3官能アルコキシシランとを、所定の配合量で配合したコーティング組成物を基材に塗布し、250～350℃の範囲で焼成することにより、成膜当初から親水性を発揮すると共に耐水性、耐摩耗性に優れるコーティング膜を形成する技術が開示されているが、このような手法では、250～350℃の高温で焼成する必要がある、成膜時に高温焼成が必要となるものであった。

#### 【0007】

また、特開2002-161238号公報には、シリコンレジンとジルコニア元素含有化合物と光半導体とを配合したコーティング材組成物を基材に塗布することにより、耐水性及び耐アルカリ性に優れたコーティング膜を形成する技術が開示されているが、このようなコーティング材組成物の場合、光触媒性が低下する場合があります、耐水性、耐アルカリ性に優れると共に光触媒性に優れたコーティング膜を安定して形成することが可能なコーティング材組成物が求められていた。

#### 【0008】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、良好な耐水性、耐摩耗性を有すると共に、高い光触媒性及び親水性を有するコーティング膜を形成することができるコーティング材組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明に係るコーティング材組成物は、 $TiO_2$ と、Zr元素含有化合物と、Si元素含有化合物とを含有し、Si元素含有化合物として加水分解性シリコン樹脂と $SiO_2$ 粒子とを含有し、1重量部の $TiO_2$ に対して、Zr元素含有化合物の酸化物換算での含有量を0.005～0.1重量部、Si元素含有化合物の酸化物換算での配合量を0.5～6.0重量部とし、酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して、 $SiO_2$ 粒子の含有量を0.1～3重量部として成ることを特徴とするものである。

#### 【0010】

より好ましくは、1重量部の $TiO_2$ に対するZr元素含有化合物の酸化物換

算での含有量を 0.005～0.02 重量部となるようにする。

#### 【0011】

また  $\text{SiO}_2$  粒子として平均粒子径 60 nm 以下のコロイダルシリカを含有することが好ましい。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0013】

本発明に係るコーティング材組成物は、 $\text{TiO}_2$ 、Zr 元素含有化合物及び Si 元素含有化合物を必須成分として含有する。Si 元素含有化合物としては、少なくとも加水分解性シリコーン樹脂と、 $\text{SiO}_2$  粒子とが含有される。

#### 【0014】

そして、各成分の配合量を、1 重量部の  $\text{TiO}_2$  に対して、Zr 元素含有化合物の酸化物換算 ( $\text{ZrO}_2$  換算) での含有量を 0.005～0.1 重量部、Si 元素含有化合物の酸化物換算 ( $\text{SiO}_2$  換算) での配合量を 0.5～6.0 重量部とする。また更に、Si 元素含有化合物中においては、酸化物換算 ( $\text{SiO}_2$  換算) した加水分解性シリコーン樹脂の 1 重量部に対して、 $\text{SiO}_2$  粒子の含有量が 0.1～3 重量部となるようにする。

#### 【0015】

このように調製されるコーティング材組成物は、基材に塗布すると共に硬化させることにより、高い光触媒性、親水性を有し、自己洗浄効果、消臭効果、抗菌効果、防かび効果、防曇効果、防汚効果等が得られるものであり、またこのコーティング膜は優れた外観、耐久性、耐アルカリ性を有するものである。またコーティング膜の成膜は、室温から 200℃ の範囲の比較的低温で行うことが可能となる。

#### 【0016】

このとき、 $\text{TiO}_2$  としては、平均粒径が 80 nm 以下のものを用いることが好ましく、これによりコーティング膜中で更に優れた光触媒活性を維持することができると共に、コーティング膜に良好な更に優れた耐摩耗性を付与することが

できる。この $\text{TiO}_2$ の平均粒径の下限は特に制限されないが、5 nm以上とすることが好ましく、この場合、液中における $\text{TiO}_2$ の凝集を防止して組成物の高い安定性を確保することができる。

#### 【0017】

また、1重量部の $\text{TiO}_2$ に対するZr元素含有化合物の酸化物換算での含有量が0.005重量部に満たないと耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能が十分に得られず、0.1重量部を超えるとコーティング材組成物のゲル化、凝集が発生したり、膜外観の低下や光触媒性の低下を招くおそれがある。また1重量部の $\text{TiO}_2$ に対するSi元素含有化合物の酸化物換算での含有量が0.5重量部に満たないと十分な膜強度が得られず、6.0重量部を超えると十分な光触媒性が得られなくなる。更に、酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対する $\text{SiO}_2$ 粒子の含有量が0.1重量部に満たないと光触媒性能が低下し、3重量部を超えると光触媒性能が低下すると共に膜強度の低下も招くこととなる。

#### 【0018】

また好ましくは1重量部の $\text{TiO}_2$ に対するZr元素含有化合物の酸化物換算での含有量を0.005～0.02重量部の範囲、特に好ましくは0.005～0.018重量部の範囲とすると、耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能が一層優れたものとなる。

#### 【0019】

また上記の $\text{SiO}_2$ 粒子として、その平均粒子径が60 nm以下のコロイダルシリカを用いる場合に、耐摩耗性及び外観が一層優れたものとなる。このときの $\text{SiO}_2$ 粒子の平均粒子径の下限は特に制限されないが、5 nm以上とすることが好ましく、この場合、液中における $\text{SiO}_2$ 粒子の凝集を防止して組成物の高い安定性を確保することができ、またコーティング膜の耐摩耗性が一層優れたものとなる。

#### 【0020】

以下、各成分について詳しく説明する。

#### 【0021】



本発明の必須成分である加水分解性シリコーン樹脂は、バインダー樹脂及び造膜成分として用いられる成分である。

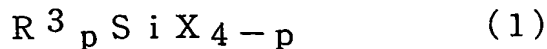
#### 【0022】

加水分解性シリコーン樹脂は、その形態は特に限定されず、溶液状のものでも分散液状のものでも良い。

#### 【0023】

この加水分解性シリコーン樹脂としては、次の一般式(1)に示される加水分解性オルガノシラン、又はその(部分)加水分解物を用いることができる。

#### 【0024】



(pは0～3の整数)

上記式(1)中で、 $R^3$ は置換若しくは非置換の炭化水素基であって単結合でSi原子と結合するもの(1価の炭化水素基)を示し、複数ある場合には同一のものでも異種のものでも良い。

#### 【0025】

また式(1)中のXは、加水分解性基を示し、複数ある場合には同一のものでも異種のものでも良い。

#### 【0026】

上記の $R^3$ としては、特に限定されるものではないが、炭素数1～8の置換若しくは非置換の1価の炭化水素基を用いることが好ましい。

#### 【0027】

$R^3$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基等のシクロアルキル基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3-フェニルプロピル基等のアリール基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；クロロメチル基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基とのハロゲン置換炭化水素基； $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基等の置換炭化水素基等を例示することができる。これらのな

かでも、合成のし易さあるいは入手のし易さから、炭素数1～4のアルキル基及びフェニル基が好ましい。尚、アルキル基のうち、炭素数3以上のものについては、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等のように直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等のように分岐を有するものであっても良い。

#### 【0028】

上記一般式(1)中で、Xとしては、同一又は異種の加水分解性基であれば特に限定されないが、例えばアルコキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等が挙げられる。すなわち、加水分解性オルガノシランの具体例としては、一般式(1)中のpの値が0～3の整数であるモノー、ジー、トリー、テトラーの各官能性のアルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類などが挙げられる。これらの中でも、合成のし易さ或いは入手のし易さから、Xがアルコキシ基(OR)であるアルコキシシラン類であることが好ましい。またアルコキシ基のなかでも、そのアルキル基(R)の炭素数が1～8のものであることが好ましく、この場合、入手のし易さ、加水分解性シリコーン樹脂の調製のし易さだけでなく、得られる加水分解性シリコーン樹脂を含むコーティング材組成物を塗布し、硬化させる際に、縮合反応がおこりやすく、その結果として硬度の高いコーティング膜を形成することができる。このアルコキシ基中の炭素数が1～8のアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。このアルコキシ基中のアルキル基のうち、炭素数が3以上のものについては、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等のような直鎖状のものであってもよいし、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等のように分岐を有するものであっても良い。

#### 【0029】

また、加水分解性シリコーン樹脂として、上記のような加水分解性オルガノシランの(部分)加水分解物を用いる場合には、加水分解性オルガノシランと水を反応させる必要があり、この場合はアルコキシ基(OR)等の加水分解性基に対

する水 ( $H_2O$ ) のモル当量比 ( $H_2O/X$ 、又は  $H_2O/OR$ ) で示せば、この値が好ましくは 0.3~5 の範囲となるように配合するものであり、より好ましくは 0.35~4 の範囲、更に好ましくは 0.4~3.5 の範囲となるように水を配合するものである。この値が 0.3 に満たないと、加水分解が十分に進行せずに、硬化したコーティング膜が脆くなるおそれがあり、また 5.0 を超えると、得られる加水分解性シリコーン樹脂が短時間でゲル化する傾向にあり、コーティング材組成物の貯蔵安定性が低下するおそれがある。

### 【0030】

また、加水分解性オルガノシランとしてアルコキシシラン類を用いる場合に、これを（部分）加水分解する場合には、必要に応じて触媒を用いることが好ましく、このような触媒としては、特に限定するものではないが、製造工程にかかる時間を短縮するためには、例えば酢酸、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸；塩酸、硝酸、ハロゲン化シラン等の無機酸；酸性コロイダルシリカ、酸化チタニアゾル等の酸性ゾル状フィラー等が挙げられる。このような触媒は一種又は二種以上用いることができる。このときの加水分解は、必要に応じて加温した条件、例えば 40~100℃ に加熱した条件で行うことができる。

### 【0031】

またこの（部分）加水分解は、必要に応じて適宜の溶媒で希釈した条件下で行っても良い。このような溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪酸アルコール；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール及びその誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール及びその誘導体；並びにジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、このような溶媒を一種単独又は二種以上組み合わせて用いることができる。またこのような親水性有機溶媒に加えて、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチル

エチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等のなかから、一種又は二種以上ものを用いることができる。

#### 【0032】

更に、触媒反応を促進するためには、例えばアルキルチタン酸塩、オクチル酸錫、ジブチル錫ラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン類、酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸4級アンモニウム塩、アミン類、アミン系シランカップリング剤、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物、アルカリ触媒、チタニウム化合物等を用いることができる。これらのものは、コーティング膜形成時の加水分解性シリコーン樹脂の重縮合の触媒としても作用し、コーティング膜の硬化を促進することもできる。

#### 【0033】

このようにして得られるアルコキシシラン類の（部分）加水分解物は、その分子量は特に制限されるものではないが、重量平均分子量が500～1000の範囲であることが好ましい。この重量平均分子量が500に満たないと（部分）加水分解物が不安定となるおそれがあり、またこの値が1000を超えると形成されるコーティング膜が十分な硬度を保てなくなるおそれがある。

#### 【0034】

また本発明の必須成分であるZr元素含有化合物は、これを組成物中に配合することにより、膜形成時の脱水、脱アルコールによる縮合反応を促進して、コーティング膜の架橋密度を高めたり、基材との密着性を向上させたり、コーティング膜の硬度を向上させることができ、コーティング膜の疎水性、耐水性、耐アルカリ性を向上することができる。

#### 【0035】

このZr元素含有化合物としては、例えばジルコニウムアルコキシド、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアセテート化合物等が挙げられる。特に、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$  及び  $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)_2$  の少なくともいずれかを用いると、膜形成時の温度が室温

から 2 0 0℃程度の範囲の比較的低温であっても、コーティング膜は高い光触媒性と耐久性を示す。

#### 【 0 0 3 6 】

また本発明の必須成分である  $TiO_2$  は、光半導体として配合される。特に結晶型がアナタース型（アナターゼ型）であるものを用いる方が、高い光触媒性能と、膜形成時の高い硬化促進性能を有するものであり、しかも成膜後に光触媒性能が短時間で発現すると共にこの光触媒性能を長期間維持することができて、好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

また、光半導体としては、 $TiO_2$  のみを配合しても良いが、 $TiO_2$  に加えて、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム等の単金属酸化物や、チタン酸ストロンチウム等のような、他の光半導体を、一種又は二種以上併用することもできる。また、チタンアルコキシド等のような、最終的に光半導体の性質を有するものの原料となるものも配合することができる。

#### 【 0 0 3 8 】

このような光半導体を配合すると、光半導体は、励起波長の光（例えば波長 4 0 0 nm の紫外線）の照射を受けると水から活性酸素を生成することが知られており、この活性酸素は有機物を酸化分解することができるため、コーティング膜中に光半導体を含有させると、コーティング膜が光半導体の励起波長の光の照射を受けた際に、空気中の水分やコーティング膜表面に付着した水分から活性酸素が生成され、コーティング膜表面に付着したカーボン系の汚染物質（例えば自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄作用、アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭作用、大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌作用、あるいは防かび作用等が期待できる。またこの光半導体を含むコーティング材組成物にて基材の表面をコーティングした材料に紫外線が照射されると、光半導体がそ

の光触媒作用により、空気中の水分又は材料表面に付着した水分を水酸化ラジカル化し、この水酸化ラジカルが、水をはじく有機物等（これは、材料表面に付着したものと、材料表面中に含まれているものを含む）を分解除去することにより、材料表面に対する水の接触角が低下して、材料表面が水に濡れ（馴染み）やすくなる親水性（水濡れ性）向上効果も得られる。この親水性の向上から、屋内の部材においては、ガラスや鏡が水滴で曇りにくくなる防曇効果が期待され、屋外部材においては、付着した汚れが雨水によって洗浄される防汚効果が期待される。また、光半導体を基材表面にコーティングした材料には、光半導体の光触媒作用に  $\text{TiO}_2$  による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が期待される。

#### 【0039】

$\text{TiO}_2$  を組成物中に配合するにあたっては、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子等、組成物中に分散可能であれば、いかなる形態のものを配合しても良いが、溶液分散ゾル粒子等のゾル状のもの、特に  $\text{pH}$  7 以下のゾル状のものであれば、膜形成時の硬化をより短時間で進行させることができ、使用する上での利便性に優れる。このようなゾル状の  $\text{TiO}_2$  を配合する場合には、使用される分散媒は、 $\text{TiO}_2$  の微粒子を均一に分散させることができるものであれば特に制限されず、水系、非水系のいずれの溶剤も用いることができる。

#### 【0040】

水系の溶剤としては、特に限定されないが、例えば水単独のほか、親水性有機溶剤であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪酸アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類；ジアセトンアルコール等のうちの少なくとも一種と、水との混合分散媒を用いることができる。このような混合分散媒を用いる場合には、特に水-メタノール混合分散媒を用いると、 $\text{TiO}_2$  微粒子の分散安定性に優れ、且つ塗布後の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。また、このような水系のゾルを用いると、このゾル状の  $\text{TiO}_2$  を加水分解

性オルガノシランの加水分解のための酸性触媒としての機能を兼ねさせることもできる。

#### 【0041】

また、非水系の溶剤としては、特に制限されないが、例えば上記の混合分散媒に使用される親水性有機溶剤や、トルエン、キシレン等の疎水性有機溶媒等のうちの、少なくとも一種を用いることができる。これらの非水系の溶剤のうち、特にメタノールを用いると、光半導体微粒子の分散安定に優れ、且つ、塗布後の分散媒の乾燥性に優れる点で好ましい。

#### 【0042】

また本発明の必須成分である  $\text{SiO}_2$  は、その形態を特に限定するものではなく、例えば粉体状のものでも、ゾル状の形態のもの（コロイダルシリカ）でも良い。コロイダルシリカを用いる場合には、特に限定されないが、例えば水分散性コロイダルシリカ、あるいはアルコール等の非水系の有機溶剤分散性コロイダルシリカを使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは固形分としてはシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定できる。

#### 【0043】

また、水分散性コロイダルシリカを用いる場合には、この水分散性コロイダルシリカ中に分散媒として存在する水を、加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に使用することができる。すなわち、コーティング材組成物の調製時に、加水分解性オルガノシランと水分散性コロイダルシリカとを配合すると、分散媒である水は加水分解性オルガノシランを加水分解してシリコーン樹脂を生成させるために使用され、シリコーン樹脂を含有するコーティング膜形成用の組成物が調製できる。このとき、配合される水分散性コロイダルシリカ中の水の分量は、加水分解性オルガノシランの（部分）加水分解に使用される水の使用量に加算される。

#### 【0044】

水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから得られるが、市販品として容易に入手することができる。

#### 【0045】

また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記の水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで、容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも、市販品として容易に入手できる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散される有機溶媒の種類は特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体類；並びにジアセトンアルコール等といった、親水性有機溶媒を挙げることができる。これらの有機溶媒は、一種単独で用いるほか、二種以上を併用することもできる。また、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等を、一種又は二種以上用いることもできる。

#### 【0046】

このコロイダルシリカを分散媒中に均一に分散させる方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホモジナイザー、ディスパー、ペントシェイカー、ビーズミル等を用いた通常の各種分散法を用いることができる。

#### 【0047】

本発明のコーティング材組成物は、上記のような各成分を配合することにより調製される。

#### 【0048】

コーティング材組成物が塗布される基材としては、特に制限されるものではなく、有機、無機の材質を問わず種々の基材に対して上記コーティング材組成物を塗布してコーティング膜を形成することができるが、例えばガラス、金属、プラスチック等や、ガラスに金属膜を形成したミラー等を挙げることができる。ミラーについては、金属膜の表面にコーティング材組成物にてコーティング膜を形成する場合と、ガラスの表面にコーティング材組成物にてコーティング膜を形成する場合がある。



## 【0049】

これらの基材には、コーティング材組成物の塗布に先だって、均一なコーティング膜の形成のためや、密着性の向上のために、前洗浄を施しておくことが好ましい。この前洗浄の方法としては、アルカリ洗浄、フッ化アンモニウム洗浄、プラズマ洗浄、UV洗浄等が挙げられる。

## 【0050】

基材に対するコーティング材組成物の塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば刷毛塗り、スプレーコート、浸漬（ディッピング又はディップコートともいう）、ロールコート、フローコート、カーテンコート、ナイフコート、スピコート、バーコート等の、通常行われる適宜の方法を選択することができる。塗布後は、必要に応じて加熱することにより、組成物中のシリコン樹脂の縮重合反応により硬化して、成膜される。このとき室温から200℃の範囲の比較的低温で成膜を行うことが可能となる。

## 【0051】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

## 【0052】

ここで、以下の記載において、特に断らない限りは「部」は「重量部」を、「％」は「重量％」をそれぞれ表す。また、分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定したものであり、このとき測定機として東ソー株式会社製の型番「HLC8020」を用い、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。

## 【0053】

## （実施例1）

テトラエトキシシラン208部にメタノール356部を加え、更に水18部及び0.01mol/Lの塩酸18部を混合し、ディスパーを用いて十分に混合した。次いで、得られた液を60℃の恒温槽中にて2時間加熱することにより、重量平均分子量が950のシリコン樹脂を得た。

## 【0054】

このシリコーン樹脂に、 $\text{TiO}_2$ として酸化チタン水ゾル（固形分量：21%、平均粒子径：60 nm）、Zr元素含有化合物として $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 $\text{SiO}_2$ 粒子としてシリカメタノールゾル（平均粒子径：50 nm）をそれぞれ配合した。

## 【0055】

このときの酸化物換算による各成分の配合重量比は、（ $\text{TiO}_2$ 重量）：（Zr元素含有化合物重量）：（シリコーン樹脂重量）：（ $\text{SiO}_2$ 粒子重量）＝1：0.05：1：0.5となるようにした。

## 【0056】

これを、全固形分が5%となるようにメタノールで希釈して、コーティング材組成物を調製した。

## 【0057】

このコーティング材組成物を調製後1時間放置してから、スピンコートにてガラス基材上に塗布し、100℃で10分間焼成してコーティング膜を形成した。

## 【0058】

## （実施例2）

実施例1において、Zr元素含有化合物として $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ を用いた以外は、実施例1と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0059】

## （実施例3）

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、（ $\text{TiO}_2$ 重量）：（Zr元素含有化合物重量）：（シリコーン樹脂重量）：（ $\text{SiO}_2$ 粒子重量）＝1：0.01：1：0.5となるようにした以外は、実施例1と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0060】

## (実施例 4)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub>重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.1 : 1 : 0.5 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0061】

## (実施例 5)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub>重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 1.35 : 0.15 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0062】

## (実施例 6)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub>重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.5 : 1 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0063】

## (実施例 7)

シリコン樹脂としてテトラエトキシシランを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

## 【0064】

## (実施例 8)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub>重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.0

5 : 0.4 : 0.2 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0065】

(実施例 9)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 3 : 1.5 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0066】

(実施例 10)

SiO<sub>2</sub> 粒子としてシリカ水ゾル (平均粒子径 100 nm) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0067】

(比較例 1)

TiO<sub>2</sub> として、酸化チタン水ゾル (平均粒子径 100 nm) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0068】

(比較例 2)

Zr 元素含有化合物を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0069】

(比較例 3)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.2

: 1 : 0.5 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0070】

(比較例 4)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 1.4 : 0.1 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0071】

(比較例 5)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.3 : 1.2 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0072】

(比較例 6)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 0.2 : 0.1 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0073】

(比較例 7)

配合成分の酸化物換算による配合重量比を、(TiO<sub>2</sub> 重量) : (Zr 元素含有化合物重量) : (シリコン樹脂重量) : (SiO<sub>2</sub> 粒子重量) = 1 : 0.05 : 5 : 2.5 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして、コーティング

材組成物の調製と、このコーティング材組成物を用いたガラス基材上のコーティング膜形成を行った。

#### 【0074】

[膜性能評価]

(外観評価)

各実施例及び比較例について、コーティング膜のヘーズ（曇価）を、JIS K7105 6.4に準拠して計測することにより行った。

#### 【0075】

(光触媒性評価)

各実施例及び比較例について、形成直後のコーティング膜に紫外線（波長365nm）を3mW/cm<sup>2</sup>で10時間照射し、この処理後のコーティング膜表面の水との接触角を測定した。

#### 【0076】

(耐摩耗性)

各実施例及び比較例について、コーティング膜に、JIS K7204に準じたテーバ摩耗加工を行った。このとき、テーバー式摩耗試験機（安田精機製作所製）を用い、摩耗輪「CS-10F」にて250g（2.45N）荷重、100回転の条件でテーバ摩耗加工を行った。そしてこの摩耗加工前後のコーティング膜表面のヘーズ（曇価）を前記外観評価の場合と同様にしてそれぞれ計測し、その差を導出した。

#### 【0077】

(耐アルカリ試験)

各実施例及び比較例について、コーティング膜を1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液中に6時間浸漬した後、乾燥し、このときのコーティング膜の状態を確認した。

#### 【0078】

以上の結果を表1に示す。

#### 【0079】

【表 1】

	外観(ヘーズ) (%)	光触媒性 (°)	耐摩耗性(ヘーズ差) (%)	耐アルカリ性
実施例1	0.2	<5	1	変化なし
実施例2	0.2	<5	1.2	変化なし
実施例3	0.1	<5	0.5	変化なし
実施例4	0.7	<5	0.8	変化なし
実施例5	0.1	<5	5.2	変化なし
実施例6	0.5	<5	8.9	膜白化
実施例7	0.2	<5	0.8	変化なし
実施例8	0.6	<5	10.8	膜白化
実施例9	1.2	<5	0.5	変化なし
実施例10	1.5	<5	2.8	膜白化
比較例1	0.8	7.8	3.2	剥離
比較例2	5.8	23.5	剥離	剥離
比較例3	5.4	<5	1	変化なし
比較例4	0.3	28.3	0.9	変化なし
比較例5	3.2	18.4	剥離	剥離
比較例6	6.2	<5	剥離	剥離
比較例7	0.3	23.1	0.8	変化なし

## 【0080】

## 【発明の効果】

上記のように本発明に係るコーティング材組成物は、 $TiO_2$ と、Zr元素含有化合物と、Si元素含有化合物とを含有し、Si元素含有化合物として加水分解性シリコン樹脂と $SiO_2$ 粒子とを含有し、1重量部の $TiO_2$ に対して、Zr元素含有化合物の酸化物換算での含有量を0.005～0.1重量部、Si元素含有化合物の酸化物換算での配合量を0.5～6.0重量部とし、酸化物換算での1重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して、 $SiO_2$ 粒子の含有量を0.1～3重量部とするため、硬化して得られるコーティング皮膜は高い光触媒性、親水性を有し、自己洗浄効果、消臭効果、抗菌効果、防かび効果、防曇効果、防汚効果等が得られるものであり、またこのコーティング膜は優れた外観、耐久性、耐アルカリ性を有するものである。またコーティング膜の成膜は、室温から200℃の範囲の比較的低温で行うことが可能となるものである。

## 【0081】

また、1重量部の $\text{TiO}_2$ に対するZr元素含有化合物の酸化物換算での含有量を0.005～0.02重量部となるようにすると、形成されるコーティング膜の耐水性、耐アルカリ性、耐摩耗性、耐久性等の性能が一層優れたものとなる。

【0082】

また $\text{SiO}_2$ 粒子として粒子径60nm以下のコロイダルシリカを含有するようにすると、形成されるコーティング膜の耐摩耗性、外観等の性能が一層優れたものとなる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な耐水性、耐摩耗性を有すると共に、高い光触媒性及び親水性を有するコーティング膜を形成することができるコーティング材組成物を提供する。

【解決手段】  $TiO_2$  と、Zr 元素含有化合物と、Si 元素含有化合物とを含有する。Si 元素含有化合物として加水分解性シリコン樹脂と  $SiO_2$  粒子とを含有する。1 重量部の  $TiO_2$  に対して、Zr 元素含有化合物の酸化物換算での含有量を 0.005～0.1 重量部、Si 元素含有化合物の酸化物換算での配合量を 0.5～6.0 重量部とする。酸化物換算での 1 重量部の加水分解性シリコン樹脂に対して、 $SiO_2$  粒子の含有量を 0.1～3 重量部とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 8 2 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 3 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地

氏 名

松下電工株式会社

特願 2002-218248

出願人履歴情報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日

2000年12月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

氏 名

日本板硝子株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**